

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 27/26, C08G 65/10, 65/26	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/44739
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. September 1999 (10.09.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01151
(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 1999 (23.02.99)

(30) Prioritätsdaten: 198 09 539.2 5. März 1998 (05.03.98) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). LARBIG, Harald [DE/DE]; Gartenstrasse 24, D-67063 Ludwigshafen (DE). LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Muehlweg 44, D-67117 Limburgerhof (DE). JUNGE, Dieter [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 38, D-67227 Frankenthal (DE). KAMMEL, Ulrich [DE/DE]; Ziegelofenweg 7, D-67346 Speyer (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SUPPORTED DOUBLE METAL CYANIDE CATALYSTS, METHOD FOR PRODUCING THEM, AND THEIR USE FOR PRODUCING POLYETHER ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: GETRÄGERTE DOPPELMETALLCYANIDKATALYSATOREN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON POLYETHERALKOHOLEN

(57) Abstract

The invention relates to double metal cyanide catalysts (DMC) which are applied to solid, inert non-foamed supports, introduced into the same or shaped into forms. The invention also relates to the production of said double metal cyanide catalysts and to their use for producing polyether alcohols with a low unsaturated compound content by means of catalytic ring-opening polymerisation of alkylene oxides. The DMC can be e.g., zinc hexacyanocobaltate.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Doppelmetallcyanidkatalysatoren, wobei die Doppelmetallcyanide (DMC) auf feste, inerte, ungeschäumte Träger aufgebracht sind, oder in diese eingebracht sind oder zu Formkörpern geformt sind, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Verbindungen durch katalytische ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden. Das DMC ist beispielsweise Zinkhexacyanocobaltat.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

**GETRÄGERTE DOPPELMETALLCYANIDKATALYSATOREN, VERFAHREN ZU IHRER
HERSTELLUNG SOWIE IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON
POLYETHERALKOHOLEN**

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft Doppelmetallcyanidkatalysatoren, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit einem niedrigen Gehalt an ungesättigten Verbindungen.

10 Polyetheralkohole sind wichtige Einsatzstoffe bei der Herstellung von Polyurethanen. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsub-

15 stanzen. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze eingesetzt, wobei Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

Bei der Herstellung von Polyetheralkoholen mit langen Ketten, wie

20 sie insbesondere zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Nebenprodukten führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Anteile bezeichnet. Sie sind monofunktionell bezüglich ihrer OH-Funktionalität und führen

25 zur Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden Polyurethane. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Polyetheralkohole mit einem verminderten Gehalt an ungesättigten Anteilen bereitzustellen. So wird in EP A 268 922 vorgeschlagen, als Katalysator Cäsiumhydroxid einzusetzen. Damit kann der Gehalt an

30 ungesättigten Anteilen zwar deutlich gesenkt werden, Cäsiumhydroxid ist jedoch teuer und problematisch zu entsorgen.

Weiterhin wird vorgeschlagen, als Katalysatoren Multimetallcyanidverbindungen, insbesondere Zinkhexacyanometallate, einzuset-

35 zen. Es gibt eine große Zahl von Veröffentlichungen, in denen derartige Verbindungen beschrieben wurden. So wird in DD-A-203 734 und DD-A-203 735 ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben.

40 Auch die Herstellung der Zinkhexacyanometallate ist bekannt. Sie erfolgt üblicherweise, indem Lösungen von Metallsalzen, zumeist Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur

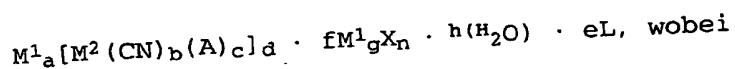
45 entstandenen Fällungssuspension wird im Normalfall sofort nach dem Fällungsvorgang eine wassermischbare, ein oder mehrere Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente

- kann bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Die wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann vorzugsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung aus mindestens zwei der genannten Verbindungen sein.
- 5 Derartige Verfahren sind beispielsweise beschrieben in US-A 3 278 457, US-A-3 278 458, US-A-3 278 459, US-A-3 427 256.

In DD-A-148 957 wird die Herstellung von Zinkhexacyanoiridat und dessen Verwendung als Katalysator bei der Polyetheralkoholherstellung beschrieben. Dabei wird als ein Ausgangsstoff an Stelle des entsprechenden Salzes Hexacyanoiridiumsäure eingesetzt. Die mittels Säure hergestellten Doppelmetallcyanidverbindungen haben zumeist eine höhere Aktivität als die mittels Hexacyanometallatsalzen hergestellten.

- 15 Gegenwärtig erfolgt die Herstellung der Polyetheralkohole in diskontinuierlichem Batch-Verfahren. Der Katalysator wird dabei im Starter suspendiert. Nach erfolgter Umsetzung muß der Katalysator aus dem Endprodukt entfernt werden. Kostengünstiger wäre es, die Umsetzung mit einem verformten Katalysator durchzuführen, der nach der Umsetzung in einfacher Weise aus dem Endprodukt entfernt oder gegebenenfalls in einem Festbett immobilisiert werden kann, so daß die Aufarbeitung des Polyetheralkohols vernachlässigt werden kann. Aus US-A-5 525 565, US-A-5 523 386, US-A-5 489 583, 25 US-A-5 426 081 und EP-A-659 798 sind eingeschäumte Doppelmetallcyanidkatalysatoren bekannt, die jedoch auf Grund der unzureichenden mechanischen Festigkeit des Schaumes als Festbettkatalysatoren wenig geeignet sind.
- 30 Aufgabe der Erfindung war es, Doppelmetallcyanidkatalysatoren bereitzustellen, die einfach vom Polyetherol abzutrennen sind und gegebenenfalls eine kontinuierliche Fahrweise bei der Polyetheralkoholsynthese gestatten.
- 35 Die Aufgabe konnte gelöst werden durch Aufbringen von Doppelmetallcyanidkomplexen auf festen Trägern, in feste Träger oder Formen der Doppelmetallcyanidkomplexe zu Formkörpern.

Gegenstand der Erfindung sind demnach Doppelmetallcyanidkatalysatoren der allgemeinen Formel



WO 99/44739

3

- M¹ ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ vorzugsweise enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺ und Cr²⁺, besonders bevorzugt Zn²⁺,
- 5 M² ein Metallion ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ru³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Co²⁺, Ir³⁺ und Cr²⁺, vorzugsweise enthaltend Co³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Rh³⁺, Ir³⁺, besonders bevorzugt Co³⁺, Rh³⁺, Ir³⁺ und Fe³⁺, gleich oder verschieden
- 10 den M¹,
- A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
- 15 X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
- 20 L mindestens ein wassermischbarer organischer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile oder Sulfide,
- a, b, c, d, g und n so gewählt sind, daß die Elektroneutralität
- 25 der Verbindung gewährleistet ist,
- e die Koordinationszahl des Liganden bedeutet,
- e und f gebrochene oder ganze Zahlen größer oder gleich Null,
- 30 h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null bedeuten,
- und die auf feste, nicht geschäumte Träger auf-, in diese einge-
- 35 bracht oder zu Formkörpern geformt sind.
- Die erfindungsgemäßen Träger sind makroskopische Formkörper, wie sie als Katalysatorträger üblich und bekannt sind, z.B. Stränge, Splitt, Tabletten, Netze, Packungen, Gewebe, Fasern, Kugeln sowie
- 40 die Innenwände von Reaktoren. Die makroskopischen Formkörper können aus anorganischen und/oder organischen Materialien bestehen. Anorganische Materialien sind beispielsweise Oxide, Carbide, Nitride oder inerte Metalle. Beispiele für Carbide sind Übergangsmetallcarbide, wie Wolframcarbide, sowie Siliziumcarbide oder
- 45 Borcarbide. Als Nitride eignen sich beispielsweise Bornitrid; Siliziumnitrid oder Aluminiumnitrid. Als inerte Metalle gelten Metalle oder Metallegierungen, die sich im Reaktionsmedium der

Doppelmetallcyanidsynthese sowie der Polyetheralkoholsynthese inert verhalten. Beispiele hierfür sind Stähle, Aluminium, Edelmetalle, Nickel, Edelstähle, Titan, Tantal, Kanthal. Als Oxide kann man unter den genannten Reaktionsbedingungen inerte Metalle 5 oxide verwenden, insbesondere solche von Metallen der Gruppen IIA bis IVA sowie IB bis VIIIB, sowie oxidische Verbindungen, die Elemente der Gruppen IA bis VIIA und/oder der Metalle der Gruppen Ib bis VIIIB enthalten.

- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann durch Aufbringen der Doppelmetallcyanidkomplexe auf die Oberfläche der geformten Träger oder durch Mischen von Doppelmetallcyanidkomplexen mit ungeformtem Trägermaterial und anschließende Formgebung erfolgen. Weiterhin ist es möglich, pulverförmige Doppelmetall- 15 cyanidkomplexe zu Vollkatalysatoren zu verformen.

Die Herstellung des Doppelmetallcyanidkomplexes kann nach üblichen Verfahren erfolgen.

- 20 Dieses gliedert sich üblicherweise in folgende Verfahrensschritte:

a) Reaktion einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m(X)_n$, wobei M^1 ein Metallion, 25 ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,

30 X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, insbesondere Formiat, Acetat, Propionat, Oxalat, Nitrat bedeuten und m und n ganze Zahlen sind, die den Wertigkeiten von M^1 und X genügen,

35 mit einer wäßrigen Lösung einer Cyanometallat-Verbindung der allgemeinen Formel $H_aM^2(CN)_b(A)_c$, wobei M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Co^{2+} , Ir^{3+} und Cr^{2+} bedeutet und M^2 gleich oder verschieden M^1 sein kann,

40 H Wasserstoff oder ein Metallion, üblicherweise ein Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder ein Ammoniumion bedeutet,

45 A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanat, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat oder Nitrat, insbesondere Cyanid bedeutet, wobei A gleich oder verschieden X sein kann, und a, b und c ganze

Zahlen sind, die so ausgewählt sind, daß die Elektro-neutralität der Cyanidverbindung gewährleistet ist,

- 5 wobei eine oder beide Lösungen gegebenenfalls mindestens einen wassermischbaren, Heteroatome enthaltenden Liganden enthalten können, der ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile oder Sulfide enthalten kann,
- 10 b) Vereinigen der in Schritt a) gebildeten wäßrigen Suspension mit einem wassermischbaren Heteroatome enthaltenden Liganden, ausgewählt aus der beschriebenen Gruppe, der gleich oder verschieden sein kann dem Liganden aus Schritt a),
- 15 c) Gegebenenfalls Abtrennen der Multimetallcyanidverbindung aus der Suspension.

Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es vorteilhaft, als Cyanometallat-Verbindung die Säure zu verwenden, da es hierbei nicht
20 zu einem Salzanfall kommt.

- Diese einsetzbaren Cyanometallat-Wasserstoffsäuren sind in wäßriger Lösung stabil und gut handhabbar. Ihre Herstellung kann beispielsweise, wie in W. Klemm, W. Brandt, R. Hoppe, Z. Anorg. 25 Allg. Chem. 308, 179 (1961) beschrieben, ausgehend vom Alkalicyanometallat über das Silbercyanometallat zur Cyanometallat-Wasserstoffsäure erfolgen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, ein Alkali- oder Erdalkalicyanometallat mittels eines sauren Ionenaustauschers in eine Cyanometallat-Wasserstoffsäure umzuwandeln, 30 wie beispielsweise in F. Hein, H. Lilie, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 45 (1952), oder A. Ludi, H.U. Güdel, V. Dvorak, Helv. Chim. Acta 50, 2035 (1967) beschrieben. Weitere Möglichkeiten zur Synthese der Cyanometallat-Wasserstoffsäuren finden sich beispielsweise in "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", 35 G. Brauer (Herausgeber), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- Für eine technische Herstellung dieser Verbindungen, wie sie für das erfindungsgemäße Verfahren erforderlich ist, ist die Synthese über Ionenaustauscher der vorteilhafteste Weg. Die Cyanometallat-Wasserstoffsäure-Lösungen können nach der Synthese sofort weiter- 40 verarbeitet werden, es ist jedoch auch möglich, sie über einen längeren Zeitraum zu lagern. Eine solche Lagerung sollte unter Lichtausschluß erfolgen, um eine Zersetzung der Säure auszuschließen.

Der Anteil der Säure in der Lösung sollte größer 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Cyanometallat-Komplexen, vorzugsweise größer 90 Gew.-%, insbesondere größer 95 Gew.-%, sein.

- 5 Als Heteroatome enthaltende Liganden werden die oben beschriebenen organische Substanzen verwendet.

- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine wäßrige Lösung einer Cyanometallat-Wasserstoffsäure oder eines
- 10 Cyanometallat-Salzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m(X)_n$, wobei die Symbole die oben erläuterte Bedeutung haben, vereinigt. Hierbei wird mit einem stöchiometrischen Überschuß des Metallsalzes gearbeitet. Vorzugsweise wird mit einem molaren Verhältnis des Metallions zur Cyanometallat-Komponente von 1,1 bis 7,0, bevorzugt 1,2 bis 5,0 und
- 15 besonders bevorzugt von 1,3 bis 3,0 gearbeitet. Es ist vorteilhaft, die Metallsalzlösung vorzulegen und die Lösung der Cyanometallat-Verbindung zuzusetzen, es kann jedoch auch umgekehrt verfahren werden. Während und nach der Vereinigung der Eduktlösungen ist eine gute Durchmischung, beispielsweise durch
- 20 Rühren, erforderlich.

- Der Gehalt der Cyanometallat-Verbindung in der Lösung beträgt 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2
- 25 bis 10 Gew.-%, der Gehalt der Metallsalzkomponente in der Lösung beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 30 Gew.-%.

- Die Heteroatome enthaltenden Liganden werden insbesondere nach
- 30 der Vereinigung der beiden Eduktlösungen zu der entstehenden Suspension gegeben, wobei auch hier auf eine gute Durchmischung zu achten ist.

- Es ist jedoch auch möglich, den Liganden ganz oder teilweise
- 35 einer oder beiden Eduktlösungen zuzufügen. Dabei sollte man, aufgrund der Veränderung der Salzlöslichkeiten, den Liganden vorzugsweise der Cyanometallat-Verbindung-Lösung zusetzen.

- Der Gehalt der Liganden in der Suspension sollte 1 bis 60 Gew.-%,
- 40 vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% betragen.

- Die erfindungsgemäß auf feste, inerte, ungeschäumte Festkörper aufgebracht oder in diese eingebrachten oder zu Formkörper
- 45 geformten Doppelmetallcyanide können kristallin oder amorph sein. Unter kristallinen Doppelmetallcyaniden werden dabei Doppelmetallcyanide verstanden, deren stärkster Reflex im Röntgen-

- diffraktogramm mindestens eine dreimal höhere Intensität hat als der Untergrund der Messung. Kristalline Doppelmetallcyanide können ferner kubisch sein oder Röntgendiffraktogramme zeigen, wie sie in EP-A 755 715 oder EP 862 947 beschrieben sind. Unter
- 5 amorphen Doppelmetallcyaniden sollen solche Doppelmetallcyanide verstanden werden, deren stärkster Reflex im Röntgendiffraktogramm eine Intensität kleiner dreimal der Intensität des Untergrundes aufweist oder die Röntgendiffraktogramme zeigen, wie sie in EP-A 654 302 und EP-A 743 093 beschrieben sind.
- 10 Für die Formgebung der Multimetallcyanidverbindung gibt es einige Verfahren, die erfindungsgemäß angewandt werden können.

- Ein Verfahren, die Multimetallcyanidverbindung auf einen inerten
- 15 Formkörper zu bringen, besteht im Aufbringen, z.B. Aufsprühen einer Suspension des Multimetallcyanidpulvers in einer inerten Flüssigkeit. Als Sprühsuspension kann man entweder die Fällmaische der Multimetallcyanidverbindung verwenden oder man suspendiert die bereits synthetisierte und möglicherweise getrocknete Multimetallcyanidverbindung in einer geeigneten Suspensionsflüssigkeit. Verwendet man direkt die Fällmaische zum Aufsprühen,
- 20 so bevorzugt man Multimetallcyanidverbindungen, die unter Verwendung der Cyanometallat-Wasserstoff-Säure hergestellt wurden, da die als Nebenprodukte entstehenden Säuren während des
- 25 Aufsprühvorganges von der Multimetallcyanidverbindung abgetrennt werden können. Verwendet man Alkali- und/oder Erdalkalicyanometallate als Ausgangskomponenten für die Fällung der Multimetallcyanidkatalysatoren, so entstehen als Nebenprodukte Alkali- und/oder Erdalkalisalze. Um diese von der Multimetallcyanidverbindung abzutrennen, kann man entweder die hergestellten Multimetallcyanidverbindungen aus der Fällsuspension abtrennen, nebenproduktfrei waschen, gegebenenfalls trocknen und dann erneut suspendieren, oder man sprüht die Fällsuspension direkt auf und versucht durch nachträgliches Waschen der geträgerten Multimetallcyanidverbindung die Alkali- und/oder Erdalkalisalze herauszuwaschen.
- 30
- 35

- Um die Haftung der aufgesprühten Multimetallcyanidverbindung auf dem Formkörper zu erhöhen, kann man der Sprühsuspension zusätzlich ein organisches oder anorganisches Polymeres zusetzen. Dieses organische oder anorganische Polymere kann aktive Wasserstoffatome besitzen. Bevorzugt sind aber polymere Verbindungen, die keine aktiven Wasserstoffatome besitzen.
- 40

- 45 Ferner kann man zur Steigerung der Haftung reaktive, anorganische oder organische Stoffe entweder in Reinform, in Form von Lösungen, Dispersionen oder Emulsionen, einsetzen, die entweder

chemisch, thermisch oder photochemisch reagieren können, d.h. vernetzt werden und so einen starken Halt der Aktivmasse auf dem Träger ermöglichen.

- 5 Bevorzugt werden reaktive organische Polymere, deren Vernetzungsprodukte poröse Strukturen bilden.

Diese oben beschriebenen Aufbringungsverfahren eignen sich auch, wenn man die Multimetallcyanidverbindungen auf die Innenwände von

- 10 Reaktoren aufbringen will.

- Neben dem Aufsprühen einer Multimetallcyanidverbindung enthaltenen Suspension kann man analog einem High-solids-coating-Verfahren direkt das Multimetallcyanidpulver auf den Formkörper auf-
- 15 bringen. In der Regel werden bei diesem Verfahren parallel zum Zulauf des Pulvers die Formkörper mit einer haftvermittelnden Flüssigkeit besprüht. Bei diesem Verfahren setzt man nur Multimetallcyanidpulver ein, die frei von jeglichen Nebenprodukten, wie Alkali- und/oder Erdalkalisalzen sind. Wie auch beim Aufsprühen
- 20 kann man entweder der haftvermittelnden Flüssigkeit oder dem Multimetallcyanidpulver organische oder anorganische Polymere zugesetzen, die die Haftung zwischen Multimetallcyanidverbindung und Formkörper erhöhen.

- 25 Auch hier können reaktive, d.h. vernetzende anorganische oder organische Komponenten zugesetzt werden.

- Ein weiteres Verfahren, die Multimetallcyanidverbindung auf den Formkörper zu bringen, besteht in der direkten Synthese der Multimetallcyanidverbindung auf dem Formkörper. Dazu werden die ver-
- 30 schiedenen Lösungen, die die Edukte, nämlich die Cyanometallat- und die Metallsalzkomponente enthalten, entweder zeitgleich oder in kurzem zeitlichen Versatz mit dem Formkörper in Kontakt gebracht. Das in-Kontakt-bringen des Formkörpers mit den Lösungen
- 35 kann durch Besprühen, Tauchen, Tränken, Imprägnieren oder ähnlichen Prozeduren geschehen. Die organischen, mit Wasser mischbaren und Heteroatome enthaltenden Liganden können in diesem Fall entweder einer der beiden oder beiden Lösungen zugesetzt werden. Mischen sich die beiden Flüssigkeiten auf dem Formkörper, so kommt
- 40 es zur Fällung der Multimetallcyanidverbindung direkt auf dem Formkörper. Durch das direkte Aufwachsen der Multimetallcyanidkristalle auf dem Formkörper ist in der Regel eine sehr gute Haftung auf dem Formkörper gegeben. Sollte die Haftung der Multimetallcyanidkomponente dennoch ungenügend sein, kann in eine der
- 45 beiden oder in beide Lösungen ein haftvermittelndes organisches oder anorganisches Polymeres zugesetzt werden. Verwendet man als Cyanometallatkomponente eine Cyanometallatwasserstoffsäure, so

können die dabei entstehenden Säuren über die Gasphase abgezogen werden. Bei der Verwendung von Alkali- und/oder Erdalkalicyanometallaten verbleiben nach dem Aufsprühen Alkali- und/oder Erdalkalisalze als Nebenprodukte auf dem Katalysator. Diese Nebenprodukte können dann durch Waschen des Katalysators mit Wasser oder anderen die Nebenprodukte lösenden Flüssigkeiten oder Flüssigkeitsgemischen entfernt werden. Auch dieses Verfahren ist geeignet, Innenwände von Reaktoren mit Multimetallcyanidverbindungen zu beschichten.

- 10 In den bisher beschriebenen Herstellverfahren für die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden die Multimetallcyanidverbindungen auf inerte Formkörper aufgebracht. Man kann aber auch verformte Multimetallcyanidverbindungen herstellen, in dem man aus den
- 15 Multimetallcyanidpulvern Vollkontakte herstellt. Dies ist durch Tablettieren, Verstrangen oder Extrudieren möglich. Je nach der Höhe der Herstellkosten für die Multimetallcyanidverbindung wird man sich entweder für die Trägerung von Multimetallcyanidverbindungen auf inerten Formkörpern oder die Verformung von Multimetallcyanidverbindungen zu Vollkontakten entscheiden. Beim Tablet-
- 20 tieren von Multimetallcyanidverbindungen muß man in der Regel zusätzlich Gleitmittel zusetzen. Dies können Graphit, Bornitrid oder organische Moleküle, wie Stearate oder Alginat sein. Die Multimetallcyanidverbindungen werden nach dem Verformungsschritt
- 25 thermisch nicht höher als 200°C, vorzugsweise 100°C, belastet.

Beim Verstrangen oder Extrudieren werden in einem Knetter, Koller oder ähnlichem Gerät die Multimetallcyanidverbindungen zuerst mit einer Anteigungsflüssigkeit zu einer plastischen Masse verarbeitet. Bei diesem Knetschritt können der entstehenden Masse weitere

30 Ingredientien zugesetzt werden, die entweder die Eigenschaften der plastischen Masse beim eigentlichen Verformungsschritt verbessern oder die dem aus dieser Masse erzeugten Formkörper einen besseren Zusammenhalt gegeben. Für den Experten gibt es hier un-

35 zählige Möglichkeiten, verschiedenste Zusätze zu benutzen. Werden der plastischen Masse Zusätze zur Verbesserung des Zusammenhalts des Formkörpers zugesetzt, so ist darauf zu achten, daß diese ihre Binderwirkung auch ohne einen sich an die Verformung anschließenden Hochtemperaturschritt über 200°C entfalten. Ferner

40 sollten die Zusätze die katalytische Aktivität der Multimetallcyanidverbindung nicht vermindern. Die Gehalte der Zusätze sind nicht kritisch, sie sollten so hoch liegen, daß sie ihre Wirkung voll entfalten, aber nicht so hoch, daß die katalytische Wirkung der Multimetallcyanidverbindung reduziert wird.

WO 99/44739

10

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, Multimetallcyanidverbindungen in einer festen Matrix einzuschließen. Die feste Matrix kann anorganischer oder organischer Natur sein.

- 5 Zum Einschluß eines Doppelmetallcyanidkomplexes in eine anorganische Matrix kann man die entsprechende DMC-Verbindung in Metallsäureester, bzw. Alkoxy metallaten suspendieren. Durch Zugabe von Base oder Säure lassen sich die Metallsäureester zu festen Stoffen polymerisieren. Bevorzugt sind dabei die Ester der Silizium-,
- 10 Aluminium-, Titan- und/oder Zirkonsäure.

- Als organische Komponenten lassen sich alle Stoffe bzw. Stoffgemische verwenden, in denen das DMC suspendiert werden kann und welche auf irgendeine Art und Weise zu Feststoffen polymerisiert
- 15 werden können.

- Die Polymerisation sollte so durchgeführt werden, daß die entstehenden Feststoffpartikel in einer Festbettanordnung verwendet werden können. Ferner sollten die erhaltenen Feststoffpartikel
- 20 eine hinreichende Porosität besitzen, um den An- und Abtransport der Edukte bzw. Produkte zum DMC zu ermöglichen. Zur Verbesserung der Porosität ist es möglich, bei der Polymerisation Hilfsstoffe zuzusetzen, die durch physikalische oder chemische Behandlungen nach der Polymerisation wieder entfernt werden.
- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise in verschiedenen, im folgenden näher erläuterten Varianten durchgeführt:

- 30 Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Festbettfahrweise im kontinuierlichen Betrieb: Dabei wird der erfindungsgemäß verwendete Katalysator in einem Reaktor fixiert. Das Festbett kann dabei in folgender Weise ausgeführt werden:

- 35 - als gefülltes Rohr mit Rückhaltevorrichtung, welches axial durchströmt wird, z.B. ein Schachtofen
als Röhrenreaktor mit Rückhaltevorrichtung, z.B. einem Sieb,
als Festbett, das radial durchströmt wird, z.B. ein ruhender oder rotierender Korb.

- 40 Es ist auch möglich, mehrere der genannten Reaktionsapparate hintereinander zu schalten. Dadurch kann das Verfahren in mehreren Verfahrensstufen betrieben werden. Es ist auch möglich, innerhalb einer Verfahrensstufe mehrere Reaktoren parallel zu
- 45 betreiben. Diese Fahrweise wird auch als serielle Fahrweise bezeichnet.

Die Reaktionswärme kann hierbei beispielsweise über einen Reaktormantel, über aufgeschweißte Halbroherschlangen oder Rohrschlangen, über Kühlrohre im Reaktor, nachfolgende oder vorgeschaltete Wärmetauscher, einen Totalkondensator bei 5 Siedefahrweise, oder eine beliebige Kombination der genannten Varianten abgeführt werden.

Die Reaktionsmischung wird bei der kontinuierlichen Fahrweise im Kreislauf gefahren. Das erfolgt üblicherweise durch Umpumpen der 10 Reaktionsmischung über einen äußeren Kreislauf. In diesen äußeren Kreislauf kann auch ein Wärmetauscher eingebaut sein.

Die Reaktionswärme kann hierbei beispielsweise über einen Reaktormantel, über aufgeschweißte Halbroherschlangen oder Rohr- 15 schlangen, über Kühlrohre im Reaktor, nachfolgende oder vorgeschaltete Wärmetauscher, einen Totalkondensator bei Siedefahrweise, oder eine beliebige Kombination der genannten Varianten abgeführt werden.

20 Die Zugabe des analkoxylierten Starters erfolgt bei mehrstufiger Fahrweise vorzugsweise in den ersten Stufen des Verfahrens, die Dosierung des Alkylenoxids kann in allen Verfahrensstufen erfolgen. Bevorzugte Punkte für die Dosierung des Edukte sind vor der Kreislaufpumpe, zwischen Kreislaufpumpe und Reaktor, bei 25 serieller Schaltung mehrerer Reaktoren in einer Reaktionsstufe zwischen den Reaktoren oder zwischen Reaktor und Wärmetauscher. Die Einspeisung und Vermischung der Edukte kann mit oder ohne einen statischen Mischer erfolgen.

30 Es ist auch möglich, in den Kreislauf einen Verweilzeitbehälter zu installieren. In diesem kann dann die Vermischung der Edukte mit der Reaktionslösung über ein Tauchrohr, eine Düse oder durch eine Kombination von beiden erfolgen. Es ist auch möglich, mehrere Festbettreaktoren parallel zu schalten. Bei einer solchen 35 Arbeitsweise kann die Flüssigkeitsbelastung verringert und die Wärmeabfuhr verbessert werden. Möglich ist auch, mehrere Reaktionsstufen hintereinander zu schalten, vorzugsweise in 2 bis 4 Stufen. Bei dieser Verfahrensweise erhält man Polyetheralkohole mit einer besonders engen Molekulargewichtsverteilung. Aus 40 den unterschiedlichen Reaktionsstufen kann ein Teilstrom zur Analkoxylierung des Starters zurückgeführt werden. Außerdem können die unterschiedlichen Reaktionsstufen genutzt werden, um unterschiedliche Segmente oder Blöcke in die Polyetherkette einzubauen, beispielsweise Mischblöcke aus Ethylenoxid und 45 Propylenoxid.

Das Ausschleusen des fertigen Polyetheralkohols erfolgt bei der stufenweisen Schaltung der Reaktoren am Ende der letzten Stufe. Bei der Kreislauffahrweise kann die Entnahme an einer beliebigen Stelle des Kreislaufs erfolgen.

- 5 Der fertige Polyetheralkohol wird durch Anlegen eines Vakuums von restlichem Alkylenoxid befreit. Anschließend wird der Polyetheralkohol aufbereitet und von leicht flüchtigen Verunreinigungen befreit, vorzugsweise durch Strippen in einem
- 10 Behälter oder einer Kolonne.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens befindet sich das Katalysator-Festbett in einem rückvermischten Behälter. Der rückvermischte Behälter kann
- 15 beispielsweise ein Rührkesselreaktor mit oder ohne externem Kreislauf, ein Strahldüsenreaktor mit oder ohne Impulsaustauschohr oder ein Schlaufenreaktor mit oder ohne Impulsaustauschohr und mit externem Kreislauf, vorzugsweise ein Rührkessel, sein. Die Wärmeabfuhr kann zusätzlich zu den bereits genannten Ver-
- 20 fahren durch einen Totalkondensator erfolgen. Die Einspeisung der Edukte kann wie oben beschrieben durchgeführt werden. Vorteilhaft bei dieser Verfahrensweise ist es, daß auf eine Analkoxylierung des Starters verzichtet werden kann, der apparative Aufwand ist jedoch höher.

- 25 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die Anlagerung der Alkylenoxide in einem Rohrreaktor mit Festbett statt. Auf Grund der im Verlaufe der Umsetzung stattfindenden Volumenvergrößerung der Reaktions-
- 30 Mischung ist es vorteilhaft, die Edukte an mehreren Stellen in die Reaktionsmischung einzuspeisen. Hierbei ist a) eine Aufteilung der Reaktionsströme oder b) eine Vergrößerung der Reaktionsstufen vorteilhaft. Zwischen den Rohrreaktoren können die Produktströme bei a) zusammengeführt und wieder aufgeteilt
- 35 werden. Durch diese Vermischung wird eine einheitliche Zusammensetzung der Produktströme gewährleistet. Die Wärmeabfuhr erfolgt wie bei der Festbettfahrweise im kontinuierlichen Betrieb.

- Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen
- 40 Verfahrens ist die Festbettfahrweise im Semibatch-Betrieb. Dabei wird der Katalysator ebenfalls im Reaktor fixiert. Die Fixierung des Katalysators im Reaktor und die Ausgestaltung der Reaktoren entsprechen denen bei der Festbettfahrweise im kontinuierlichen Betrieb. Aufgrund der Volumenvergrößerung der Reaktionsmischung
- 45 im Verlaufe der Alkylenoxidanlagerung ist der Einbau eines Verweilzeitbehälters im Kreislauf notwendig. Die Zugabe der Edukte erfolgt so, daß zunächst der Starter, bei dem es sich um einen

- mehrfunktionellen Alkohol oder dessen Umsetzungsprodukte mit Alkylenoxiden handeln kann, in einer ersten Stufe und nachfolgend die Alkylenoxide über die gesamte Reaktionsdauer eindosiert werden. Nach Abschluß der Umsetzung wird der Reaktionsbehälter
- 5 entleert und der Polyetheralkohol wie üblich aufgearbeitet. Danach kann, gegebenenfalls nach Spülung des Reaktors, ein neuer Reaktionsansatz gefahren werden. Vorteilhaft gegenüber der kontinuierlichen Fahrweise ist, daß keine separate Analkoxylierung des Starters erforderlich ist, die Molekulargewichtsverteilung meist
- 10 enger ist als bei der kontinuierlichen Fahrweise sowie die Herstellung kleintonnagiger Produkte möglich ist. Ebenso lassen sich verschiedene Alkylenoxidsequenzen in einem Reaktor synthetisieren. Nachteilig sind die Rüstzeiten zwischen den Reaktionsansätzen.
- 15 Bei einer anderen Variante der Semibatch-Fahrweise wird das Katalysator-Festbett in einen rückvermischten Behälter verlagert. Als rückvermischte Behälter können beispielsweise Rührkesselreaktoren mit oder ohne externen Kreislauf, Strahldüsenreaktoren mit oder
- 20 ohne Impulsaustauschrohr und mit externem Kreislauf, Schlaufenreaktoren mit oder ohne Impulsaustauschrohr und mit externem Kreislauf, vorzugsweise Rührkesselreaktoren, verwendet werden. Der Vorteil der Rührkesselreaktoren liegt darin, daß auf Grund des mit fortschreitenden Alkoxylierung ansteigenden Füllstands
- 25 und Veränderung der Viskosität die strahlgetriebene Rückvermischung nicht in allen Fällen effektiv arbeitet.

- Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Festbettfahrweise mit zwei vorzugsweise gleich
- 30 großen Verweilzeitbehältern und einem Festbettreaktor. Während der erste Verweilzeitbehälter durch Fördern der Reaktionslösung über den Festbettreaktor entleert wird, wird der zweite Behälter dadurch befüllt. Dabei wird vorzugsweise zwischen dem Förderorgan und dem Festbettreaktor Alkylenoxid dosiert, optional auch
- 35 zwischen dem Verweilzeitbehälter und dem Förderorgan, und mit dem Reaktionsmedium zur Vermischung gebracht. Die Vermischung der Edukte mit dem Medium kann mit oder ohne einen statischen Mischer erfolgen. Ist der erste Behälter entleert, wird umgeschaltet und vom zweiten Behälter über das Festbett entsprechend in den ersten
- 40 gefördert. Damit wird eine besonders schmale Molekulargewichtsverteilung erzielt, welche sich durch die Katalysatorkorngröße weiter steuern läßt. Nachteilig ist die aufgrund der zwei Behälter vergleichsweise geringere Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens.

- Bei allen beschriebenen Varianten kann prinzipiell an Stelle eines Katalysator-Festbetts auch ein Katalysator-Fließbett verwendet werden. Dabei kann das Reaktionssystem die Reaktoren nur von unten nach oben durchströmen, um den Katalysator in der Schwebe zu halten. Die Vorteile des Fließbettverfahrens liegen insbesondere darin, daß Belege und Rückstände auf dem Festkörper abgetragen werden, ein kontinuierlicher Austrag der erfindungsgemäßen Katalysator-Formkörper und deren Regenerierung möglich wird, die volle Oberfläche des Formkörpers zur Verfügung steht
- 5 sowie die einzelnen Formkörper besser angeströmt werden und somit die katalytisch aktiven Zentren besser genutzt werden können. Damit ist gegenüber der Festbett-Fahrweise eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute möglich. Nachteilig bei dieser Ausführungsform ist der erhöhte Abrieb am Katalysator.
- 10 Sowohl die Festbett- als auch die Fließbett-Fahrweise läßt sich auch in Füllkörperkolonnen durchführen. Diese Verfahrensvariante ist besonders dann geeignet, wenn die Alkylenoxide bei den Reaktionsbedingungen gasförmig vorliegen. Möglich ist hierbei sowohl eine Gleichstrom- als auch eine Gegenstrom-Fahrweise von Alkylenoxid und Starter bzw. Polyetherol. Bei der Gegenstromfahrweise wird vorzugsweise Starter bzw. Polyetherol im Kopf und das Alkylenoxid im Sumpf der Kolonne aufgegeben. Dadurch läßt sich eine größere Phasengrenzfläche in der Kolonne und damit eine
- 15 bessere Raum-Zeit-Ausbeute des Verfahrens erzielen.
- Der erfindungsgemäße Katalysator kann durch Ablagerungen höher polymerer Bestandteil langsam deaktivieren. Einer solchen Deaktivierung kann entgegen gewirkt werden, indem man den Katalysator nach einer bestimmten Anzahl von Polyetherol-Synthesenzyklen wäscht. Die Wäsche kann im Reaktor oder außerhalb des
- 20 Reaktors erfolgen. Bevorzugt wird die Regeneration im Reaktor. Zur Regeneration wird der Katalysator mit einer Flüssigkeit gespült, die in der Lage ist, wenigstens einen Teil der deaktivierenden Beläge zu entfernen. Solche Flüssigkeiten können beispielsweise Wasser, Alkokole, Ether, Polyether, Ester, Polyester oder cyclische Carbonate sein. Die Regeneration des Katalysators erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 40°C bis 250°C, bevorzugt 60°C und 180°C und bei Drücken von 0,1 bis 50 bar, bevorzugt
- 25 1 bar bis 40 bar."

- Die oben beschriebenen Katalysatoren eignen sich hervorragend zur kontinuierlich betriebenen Polymerisation von Alkylenoxiden zu Polyetherpolyolen. Der Katalysator kann sich bei einem solchen
- 30 kontinuierlichen Verfahren in einem Festbett, Schwebbett oder Fließbett befinden. Bevorzugt wird dabei das Festbett oder Schwebbett. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei

unter den hierfür üblichen Bedingungen, nämlich bei Temperaturen zwischen 20 und 250°C und Drücke zwischen 0,10 bis 100 bar, insbesondere 1 und 60 bar.

- 5 Die erfindungsgemäßen geträgerten beziehungsweise geformten Doppelmetallcyanidkatalysatoren sind katalytisch sehr aktiv und führen zu Polyetheralkoholen mit einem sehr geringen Gehalt von ungesättigten Anteilen. Ihre Abtrennung aus dem Fertigpolyether ist sehr einfach. Bei Festbettfahrweise kann auf den bislang
- 10 notwendigen Verfahrensschritt der Filtration völlig verzichtet werden. Durch das Auftragen auf die Träger bzw. die Formgebung wird die katalytische Aktivität der Doppelmetallcyanidkomplex-Katalysatoren nicht beeinträchtigt.

- 15 Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiele 1 bis 5 - Herstellung der DMC-Katalysatoren

20 Beispiel 1

- 400 ml starksaurer Ionenaustauscher (K2431, Fa. Bayer) wurden zweimal mit 180 g Salzsäure (37 %-ig) regeneriert und danach mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral war. Danach gab
- 25 man eine Lösung von 40 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 130 g Wasser auf die Austauschersäule. Die Säule wurde danach solange eluiert, bis der Auslauf wieder neutral war. Das Verhältnis von Cobalt zu Kalium im gewonnenen Eluat war größer 10:1. Die Menge an gewonnenem Eluat betrug 814g.

- 30 407 g Eluat wurden auf 40°C temperiert und unter Rühren eine Lösung von 19,8 g Zink(II)-Acetat-Dihydrat in 70 g Wasser dazugegeben. Danach wurden 69,1 g tert.-Butanol unter Rühren zugegeben und die Suspension bei 40°C weitere 25 min gerührt.
- 35 Anschließend wurden 8,9 g Zinknitrat-Hexahydrat in 10 g Wasser dazugegeben und noch 5 min gerührt. Die so erhaltene Suspension wurde geteilt und die eine Hälfte der Suspension (146 g) wurden mit 80 ml tert.-Butanol verdünnt.

- 40 50 Aluminiumoxidsplitt (Splittgröße 1 - 1,6 mm) wurden auf einem Sprühteller vorgelegt und mittels eines Gebläses auf 70°C erwärmt. Die mit tert.-Butanol verdünnte Suspension wurde innerhalb von 1,5 Stunden auf den Aluminiumoxidsplitt gesprüht. Der so erhaltene Katalysator wurde dann 16 h bei 25°C und 15 mbar
- 45 getrocknet.

Beispiel 2

400 ml starksaurer Ionenaustauscher (K2431, Fa. Bayer) wurden zweimal mit 180 g Salzsäure (37 %-ig) regeneriert und danach mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral war. Danach gab man eine Lösung von 40 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 130g Wasser auf die Austauschersäule. Die Säule wurde danach solange eluiert bis der Auslauf wieder neutral war. Das Verhältnis von Cobalt zu Kalium im gewonnenen Eluat war größer 10:1. Die Menge an gewonnenem Eluat betrug 710 g.

355 g Eluat wurden auf 40°C temperiert und unter Rühren eine Lösung von 19,8 g Zink(II)-Acetat-Dihydrat in 70 g Wasser dazugegeben. Danach wurden 69,1 g tert.-Butanol unter Rühren zugegeben und die Suspension bei 40°C weitere 25 min gerührt. Anschließend wurden 8,9 g Zinknitrat-Hexahydrat in 10 g Wasser dazugegeben und noch 5 min gerührt. Der in der Suspension befindliche Feststoff wurde abgesaugt, mit tert.-Butanol aufgeschlämmt, abgesaugt und erneut in tert.-Butanol suspendiert (187,3 g). In 46,8 g dieser Suspension gab man 1,7 g Tetraethylorthosilikat.

50 g Aluminiumoxidkugeln (Selexsorb® CD, Fa. Aluminium Company of America, Durchmesser 2 mm) wurden mit Essigsäure getränkt, auf einem Sprühteller vorgelegt und mittels eines Gebläses auf 70°C erwärmt. Die tetraethylorthosilikathaltige Suspension wurde innerhalb von 1 Stunde auf die Aluminiumoxidkugeln gesprüht. Der so erhaltene Katalysator wurde dann 16 Stunden bei 30°C und 15 mbar getrocknet.

30 Beispiel 3

400 ml stark saurer Ionenaustauscher (K2431, Fa. Bayer) wurden zweimal mit 180 g Salzsäure (37%-ig) regeneriert und danach mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral war. Danach gab man eine Lösung von 40 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 130g Wasser auf die Austauschersäule. Die Säule wurde danach solange eluiert bis der Auslauf wieder neutral war. Das Verhältnis von Cobalt zu Kalium im gewonnenen Eluat war größer 10:1. Die Menge an gewonnenem Eluat betrug 796 g.

40 796 g Eluat wurden auf 40°C temperiert und unter Rühren eine Lösung von 39,6 g Zink(II)-Acetat-Dihydrat in 70 g Wasser dazugegeben. Danach wurden 69,1 g tert.-Butanol unter Rühren zugegeben und die Suspension bei 40°C weitere 25 min gerührt. Anschließend wurden 17,8 g Zinknitrat-Hexahydrat in 40 g Wasser dazugegeben und noch 5 min gerührt. Der in der Suspension befindliche Feststoff wurde abgesaugt, noch zweimal mit tert.-Butanol aufge-

schlämmt und abgesaugt sowie erneut in tert-Butanol suspendiert (230,9 g). In 144,3 g dieser Suspension gab man 8,5 g Tetraethylorthosilikat.

- 5 250 g Aluminiumoxidkugeln (Selexsorb® CD, Fa. Aluminium Company of America, Durchmesser 2 mm) wurden mit Essigsäure getränkt, auf einem Sprühteller vorgelegt und mittels eines Gebläses auf 70°C erwärmt. Die tetraethylorthosilikathaltige Suspension wurde innerhalb von 1 h auf die Aluminiumoxidkugeln gesprüht. Der so
- 10 erhaltene Katalysator wurde dann 16 h bei 30°C und 15 mbar getrocknet.

Beispiel 4

- 15 1000 ml stark saurer Ionenaustauscher (K2431, Fa. Bayer) wurden zweimal mit 340 g Salzsäure (37 %-ig) regeneriert und danach mit Wasser solange gewaschen, bis der Ablauf neutral war. Danach gab man eine Lösung von 100 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 300 g Wasser auf die
- 20 Austauschersäule. Die Säule wurde danach solange eluiert, bis der Auslauf wieder neutral war. Das Verhältnis von Cobalt zu Kalium im gewonnenen Eluat war größer 10:1. Die Menge an gewonnenem Eluat betrug 1563 g.

- Das so erhaltene Eluat wurde am Rotationsverdampfer bei 50°C und
- 25 einem Druck von 110 mbar bis auf 972 g eingeeengt.

- Ein Stück Metallnetz (10 x 20 cm) bestehend aus Kanthal wurde zuerst in einer Lösung aus 13,2 g Zinkacetat-Dihydrat in einer Mischung aus 50 g Wasser und 35 g tert.-Butanol getränkt und
- 30 anschließend mit Hilfe eines Föns getrocknet. Das so behandelte Kanthalnetz wurde anschließend mit einer Mischung aus 97,2 g des eingeeengten Eluats und 35 g tert.-Butanol getränkt und erneut getrocknet.

- 35 Die aufgebrachte Doppelmetallcyanidkomponente zeigte mechanisch keinen Abrieb. Röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß die aufgebrachte Doppelmetallcyanidkomponente eine monokline Struktur aufwies.

40 Beispiel 5

- Je zwei Austauschersäulen mit 1000 ml starksaurem Ionenaustauscher (K2431, Fa. Bayer) Inhalt werden zweimal mit 350 g HCl (37 % HCl-Gehalt) regeneriert und danach mit Wasser solange
- 45 gewaschen bis der Ablauf neutral ist. Danach gibt man auf jede Säule eine Lösung von 120 g $K_3[Co(CN)_6]$ in 350 g Wasser. Die

- Säulen werden danach solange eluiert bis der Auslauf wieder neutral ist. Das Co:K-Verhältnis im gewonnen Eluat war größer 10:1. Die Menge an gewonnenem Eluat betrug 3025 g.
- 3025 g Eluat werden auf 40°C temperiert und unter Rühren eine
- 5 Lösung von 237,6 g Zn(II)-Acetat-Dihydrat in 600 g Wasser schnell dazugegeben. Danach werden 684 g tert.-Butanol unter Rühren zugegeben und die Suspension bei 40°C weitere 30 min gerührt. Der Feststoff wird durch Filtration abgetrennt, anschließend mit 2000 g tert.-Butanol aufgeschlämmt, 10 min gerührt, erneut
- 10 abgesaugt und mit 300 g tert.-Butanol auf der Filternutsche gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wird bei 30°C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 6

- 15 20 g Doppelmetallcyanid aus Beispiel 5 werden zusammen mit 18,61 g Silikonharzlack (SILRES MSE 100, Fa. Wacker) und 1,01 g Titantriisopropylat mittels eines Ultraturrax in 35,7 g Xylol dispergiert. Die so erhaltene Suspension wird zusammen mit 400 g Steatitkugeln in einen Kolben gefüllt und am Rotationsverdampfer
- 20 30 min lang durch Drehen durchmischt. Anschließend wird das Xylol bei Vakuum bei Temperaturen unterhalb von 70°C abgezogen. Der Feinanteil wird abgesiebt. Der Gehalt an Doppelmetallcyanid auf dem Katalysator beträgt 3 Gew.-%.

25

Beispiel 7

- 25 g Doppelmetallcyanid aus Beispiel 5 werden zusammen mit 23,26 g Silikonharzlack (SILRES MSE 100, Fa. Wacker) und 1,26 g
- 30 Titantriisopropylat mittels eines Ultraturrax in 44,63 g Xylol dispergiert. Die so erhaltene Suspension wird zusammen mit 500 g Steatitkugeln in einen Kolben gefüllt und am Rotationsverdampfer 30 min lang durch Drehen durchmischt. Anschließend wird das Xylol bei Vakuum bei Temperaturen unterhalb von 70°C abgezogen. Der
- 35 Feinanteil wird abgesiebt. Der Gehalt an Doppelmetallcyanid auf dem Katalysator beträgt 2 Gew.-%.

Beispiel 8

- 40 25 g Doppelmetallcyanid aus Beispiel 5 werden zusammen mit 23,26 g Silikonharzlack (SILRES MSE 100, Fa. Wacker) und 1,26 g Titantriisopropylat mittels eines Ultraturrax in 44,63 g Xylol dispergiert. Die so erhaltene Suspension wird zusammen mit 500 g Steatitkugeln in einen Kolben gefüllt und am Rotationsverdampfer
- 45 30 min lang durch Drehen durchmischt. Anschließend wird das Xylol bei Vakuum bei Temperaturen unterhalb von 70°C abgezogen. Der

Feinanteil wird abgesiebt. Der Gehalt an Doppelmetallcyanid auf dem Katalysator beträgt 2,6 Gew.-%.

Beispiel 9

- 5 Ein Stück Metallnetz (10 x 20 cm) bestehend aus Kanthal wurde gleichzeitig mit einer Lösung bestehend aus 2,6 g Zinkacetat-Dihydrat in einer Mischung aus 20 g Wasser und 10 g tert.-Butanol sowie mit einer Mischung aus 19,4 g des eingeeengten Eluats aus
- 10 Beispiel 4 und 10 g tert.-Butanol besprüht und getrocknet. Diese Prozedur wurde dreimal wiederholt.
- Die aufgebrachte Doppelmetallcyanidkomponente zeigte mechanisch keinen Abrieb. Röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß die aufgebrachte Doppelmetallcyanidkomponente eine monokline Struktur
- 15 aufwies.

Beispiele 10 bis 14 - Herstellung von Polyetherolen

- Für die Herstellung der Polyetherole mittels der erfindungsge-
- 20 mäßigen Katalysatoren wurde ein 5 l-Stahlkessel mit Propylenoxid-Versorgung und Ankerrührer verwendet. Der Kessel war zudem mit einer beheizten Umgehungsleitung ausgerüstet, die am Kesselboden begann, über eine Zahnrad-Pumpe mit variabler Förderleistung zu einem Katalysatorrohr und von dort wieder zurück zum Kessel
- 25 führte. Die Reaktionsmischung wurde kontinuierlich in dieser Richtung durch die Umgehungsleitung gepumpt. Das Katalysatorrohr (500 mm lang, 18 mm Durchmesser) war mit einem Öl-Mantel ausgerüstet, wobei das Öl gleichermaßen zur Temperierung des DMC-Katalysators und zur Abfuhr der bei der Propoxylierung gebildeten Wärme
- 30 diente. Das Katalysatorrohr wurde mit geträgertem DMC-Katalysator so gefüllt, daß der Katalysator im Katalysatorrohr fixiert war und damit als Festbett vorlag.

Die Apparatur erlaubte zwei Wege der Propylenoxid-Dosierung:

- 35 1. Übliche Propylenoxid-Einleitung in den Kessel, wobei Propylenoxid und Reaktionsmischung im Kessel vermischt wurden.
2. Propylenoxid-Einspeisung direkt vor dem Eingang in das Katalysatorrohr und Vermischung mit der Reaktionsmischung im
- 40 Katalysatorrohr.

Es wurden 2 Starter verwendet:

- 45 Starter 1: Ein Oligopropylenglykol, das durch eine alkalisch katalysierte Umsetzung von Dipropylenglykol mit Propylenoxid bei 105°C erhalten wurde. Dieses Oligopropylenglykol wurde mit Magne-

siumsilikat vom Katalysator befreit und hatte folgende Kennwerte:
Hydroxylzahl: 280 mg KOH/g, molare Masse ca. 400 g/mol; ungesättigte Bestandteile: 0,003 meq/g; Gehalt an Natrium und Kalium jeweils kleiner 1 ppm).

- 5 Starter 2: Ein kommerzielles Hartschaum-Polyol auf der Basis von Glycerin und Propylenoxid mit einer OH-Funktionalität von 3. Die Hydroxylzahl von Starter 2 betrug 400 mg KOH/g.

- 10 Betriebsbedingungen der oben beschriebenen Apparatur bei der Herstellung der Polyole: Im Kessel wurden ca. 510 bis 520 g Starter vorgelegt. Die Rührgeschwindigkeit betrug 250 U/min. Die Kessel-Innentemperatur betrug bei allen Beispielen im Verlauf der Reaktion 115°C, ebenso die Temperatur der beheizten Umgehungsleitung.
- 15 Die Manteltemperatur des Katalysatorrohres lag zwischen 105 und 106°C. Es wurden ca. 2000 bis 2500 g Propylenoxid zudosiert; der Ort der Zudosierung (Kessel bzw. Eingang des Katalysatorrohres) wurde im Laufe eines Versuches nicht verändert. Der Volumenstrom in der Umgehungsleitung wurde durch Einstellung der Pumpenleistung reguliert und betrug bei den vorliegenden Versuchen ca. 5 l/h.

Beispiel 10

- 25 Das Katalysatorrohr wurde mit 88,7 g einer Mischung aus Katalysator gemäß Beispiel 2 und unbeschichtetem Selexsorb® CD im Massenverhältnis 50:50 gefüllt. Das Katalysatorrohr wurde auf 105 bis 106°C und die beheizbare Umgehungsleitung auf 115°C aufgeheizt. 517 g Starter 1 wurden im Reaktor vorgelegt, unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C aufgeheizt und 30 min bei < 1 mbar Reaktorinnendruck entgast. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült, indem man einen Stickstoffdruck von jeweils 5 bar einstellte und danach wieder evakuierte. Dann wurde ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt. Die Pumpe der Umgehungsleitung wurde
- 35 eingeschaltet und anschließend das Propylenoxid in den Kessel dosiert. Die Dosierdauer betrug 2 Stunden. Dabei erfolgte ein Druckanstieg auf 2,2 bar, der im Verlauf der Propylenoxid-Dosierung konstant blieb. Es wurden 2007 g Propylenoxid zudosiert.
- 40 Das erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert. Es hatte eine Hydroxylzahl von 57,3 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0073 meq/g und eine Viskosität von 329 mPa*s bei 25°C. Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1761 g/mol, ein gewichtszahlenmittleres Molekulargewicht von 1813 g/mol und eine Polydispersität
- 45 mittleres Molekulargewicht von 1813 g/mol und eine Polydispersität

sität von 1,030 bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mit kommerziellen Polypropylenglykol-Standards erfolgte.

Beispiel 11

- 5 Das Katalysatorrohr wurde mit 88,7 g einer Mischung aus Katalysator gemäß Beispiel 2 und unbeschichtetem Selexsorb® CD im Massenverhältnis 50:50 gefüllt. Das Katalysatorrohr wurde auf 105 bis 106°C und die beheizbare Umgehungsleitung auf 115°C aufgeheizt.
- 10 518 g Starter 1 wurden im Reaktor vorgelegt, unter Stickstoffinnendruck entgast. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült, indem man einen Stickstoffdruck von jeweils 5 bar einstellte und danach wieder evakuierte. Dann wurde ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt. Die Pumpe der Umgehungsleitung
- 15 wurde eingeschaltet und anschließend das Propylenoxid am Eingang in das Katalysatorrohr dosiert. Die Dosierdauer betrug 2 Stunden. Dabei erfolgte ein Druckanstieg auf 2,3 bar, der im Verlauf der Propylenoxid-Dosierung weitgehend konstant blieb. Es wurden
- 20 2008 g Propylenoxid zudosiert.

Das erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert. Es hatte eine Hydroxylzahl von 58 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0059 meq/g und eine Viskosität von 307 mPa*s

25 bei 25°C. Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1730 g/mol, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1789 g/mol und eine Polydispersität von 1,034 bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mit kommerziellen Polypropylenglykol-Standards erfolgte.

30

Beispiel 12

- Das Katalysatorrohr wurde mit 90,18 g Katalysator gemäß Beispiel 3 gefüllt. Das Katalysatorrohr wurde auf 105 bis 106°C und die
- 35 beheizbare Umgehungsleitung auf 115°C aufgeheizt. 515 g Starter 1 wurden im Reaktor vorgelegt, unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C aufgeheizt und 30 min bei < 1 mbar Reaktorinnendruck entgast. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült, indem man einen Stickstoffdruck von jeweils 5 bar einstellte und danach
- 40 wieder evakuierte. Dann wurde ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt. Die Pumpe der Umgehungsleitung wurde eingeschaltet und anschließend das Propylenoxid am Eingang in das Katalysatorrohr dosiert. Die Dosierdauer betrug 2 Stunden. Dabei erfolgte ein
- 45 Druckanstieg auf 3,2 bar, der im Verlauf der Propylenoxid-Dosierung zunächst auf 2,4 bar abfiel und dann wieder auf 2,6 bar anstieg. Es wurden 2001 g Propylenoxid zudosiert.

Das erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert. Es hatte eine Hydroxylzahl von 58,8 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0059 meq/g und eine Viskosität von 332 mPa*s bei 25°C. Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1657 g/mol, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1832 g/mol und eine Polydispersität von 1,106 bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mit kommerziellen Polypropylenglykol-Standards erfolgte.

10 Beispiel 13

Das Katalysatorrohr wurde im unteren Teil mit 40,2 g Selexsorb® CD und im oberen Teil mit 50,7 g Katalysator gemäß Beispiel 1 gefüllt. Das Katalysatorrohr wurde auf 105 - 106°C aufgeheizt, die beheizbare Umgehungsleitung auf 115°C. 515 g Starter 1 wurden im Reaktor vorgelegt, unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C aufgeheizt und 30 min bei < 1 mbar Reaktorinnendruck entgast. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült, indem man einen Stickstoffdruck von jeweils 5 bar einstellte und danach wieder evakuierte. Dann wurde ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt. Die Pumpe der Umgehungsleitung wurde eingeschaltet und dann das Propylenoxid am Eingang in das Katalysatorrohr dosiert. Die Dosierdauer betrug 2,5 Stunden. Dabei erfolgte ein Druckanstieg auf 5 bar, der im Verlauf der Propylenoxid-Dosierung zunächst auf 2,6 bar abfiel und dann wieder auf 3 bar anstieg. Es wurden 1998 g Propylenoxid zudosiert.

Das erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert. Es hatte eine Hydroxylzahl von 64 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0234 meq/g und eine Viskosität von 344 mPa*s bei 25°C. Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1523 g/mol, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1783 g/mol und eine Polydispersität von 1,170 bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mit kommerziellen Polypropylenglykol-Standards erfolgte.

Beispiel 14

Das Katalysatorrohr wurde mit 90 g einer Mischung aus unbeschichtetem Selexsorb® CD und Katalysator gemäß Beispiel 3 im Massenverhältnis 50:50 gefüllt. Das Katalysatorrohr wurde auf 105 bis 106°C und die beheizbare Umgehungsleitung auf 115°C aufgeheizt. 265 g Starter 2 wurden im Reaktor vorgelegt, unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C aufgeheizt und 30 min bei < 1 mbar Reaktorinnendruck entgast. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült, indem man einen Stickstoffdruck von jeweils 5 bar einstellte und danach wieder evakuierte. Dann wurde ein Stickstoff-

druck von 1 bar eingestellt. Die Pumpe der Umgehungsleitung wurde eingeschaltet und das Propylenoxid am Eingang in das Katalysatorrohr dosiert. Die Dosierdauer betrug 3 Stunden. Dabei erfolgte ein Anstieg des Druckes auf 4,8 bar, der im Verlauf der Propylenoxid-Dosierung zunächst auf 1,8 bar abfiel und dann allmählich auf 2,5 bar anstieg. Es wurden 2244 g Propylenoxid zudosiert.

Das erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert. Es hatte eine Hydroxylzahl von 45,1 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0130 meq/g und eine Viskosität von 878 mPa*s bei 25°C. Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2781 g/mol, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 3280 g/mol und eine Polydispersität von 1,180 bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mit kommerziellen Polypropylenglykol-Standards erfolgte.

Beispiel 15

Das Katalysatorrohr wurde mit 90,2 g einer Mischung aus Katalysator gemäß Beispiel 6 und unbeschichtetem Selexsorb® CD im Massenverhältnis 50:50 gefüllt. Das Katalysatorrohr wurde auf 105 bis 106°C und die beheizbare Umgehungsleitung auf 115°C aufgeheizt. 502 g Starter 1, sowie 2020 g Polyetherol wurden im Kessel vorgelegt. Letzteres hatte eine Hydroxylzahl von 58,3 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0073 meq/g. Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1758 g/mol, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1811 g/mol und eine Polydispersität von 1,029 bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mit kommerziellen Polypropylenglykol-Standards erfolgte.

In einem weiteren Vorratsbehälter wurde ein Gemisch aus Starter 1 und Polyetherol mit einem Gewichtsverhältnis 80 % / 20 % vorgelegt. Beide Behälter wurden unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C aufgeheizt und 30 min bei < 1 mbar Reaktorinnendruck entgast. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült, indem man einen Stickstoffdruck von jeweils 5 bar einstellte und danach wieder evakuierte. Dann wurde ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt. Die Pumpe der Umgehungsleitung wurde eingeschaltet und anschließend das Propylenoxid/Starter-Gemisch in den Kessel dosiert. Die gleiche Menge wurde standgeregelt kontinuierlich aus dem Behälter in ein Auffanggefäß abgelassen. Die Dosierdauer betrug 20 Stunden. Dabei erfolgte ein Druckanstieg auf 2,1 bar, der im Verlauf der Propylenoxid-Dosierung konstant blieb. Es wurden 20087 g Propylenoxid und 5007 g Starter zudosiert.

Das erhaltene Polyetherol wurde einmal filtriert. Es hatte eine Hydroxylzahl von 53,3 mg KOH/g, einen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen von 0,0087 meq/g und eine Viskosität von 326 mPa*s bei 25°C. Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) wurde ein

5 zahlenmittleres Molekulargewicht von 1762 g/mol, ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1814 g/mol und eine Polydispersität von 1,210 bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mit kommerziellen Polypropylenglykol-Standards erfolgte.

10 Beispiele 16 bis 23

Das Katalysatorrohr wurde mit 223 g Katalysator gemäß Beispiel 6 befüllt. Das Katalysatorrohr wurde auf 125°C und die beheizbare Umgehungsleitung auf 115°C aufgeheizt. Die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Starter 1 wurden im Reaktor vorgelegt, unter

15 Stickstoffatmosphäre auf 115°C aufgeheizt und 30 min bei < 1 mbar Reaktorinnendruck entgast. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült, indem man einen Stickstoffdruck von jeweils 5 bar einstellte und danach wieder evakuierte. Dann wurde ein Stick-

20 stoffdruck von 1 bar eingestellt. Die Pumpe der Umgehungsleitung wurde eingeschaltet und anschließend das Propylenoxid in den Beispielen 16 und 22 in den Kessel, bei Beispiel 23 vor das Katalysatorrohr dosiert. Die Dosierdauer betrug 3 Stunden. Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Propylenoxid zudosiert.

25 Die erhaltenen Polyetherole wurden einmal filtriert. Die Hydroxylzahlen, die Gehalte an ungesättigten Bestandteilen und die Viskositäten sind in Tabelle 1 angegeben. Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden zahlenmittlere Molekulargewichte,

30 gewichtsmittlere Molekulargewichte und Polydispersitäten bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mit kommerziellen Polypropylenglykol-Standards erfolgte. Die Zahlenwerte sind ebenfalls in Tabelle 1 zu finden.

35 Tabelle 1: Daten zu den Beispielen 16 bis 23

35 Tabelle 1: Daten zu den Bsp.

Beispiel	Vorstufe [g]	PO [g]	OH-Zahl [mg KOH/g]	Viskosität [mPas 25°C]	Ungesättigte Bestandteile [meq/g]	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D	
40	16	502,8	1979,2	56,8	364	0,0096	1804	1983	1,099
	17	507,6	1998,0	55,7	441	0,0110	1796	2200	1,225
	18	503,7	1982,7	56,4	522	0,0126	1801	2401	1,333
	19	503,0	1980,0	56,9	593	0,0136	1769	2515	1,422
	20	501,3	1973,3	56,8	624	0,0147	1751	2598	1,484
45	21	508,0	1999,7	57,3	769	0,0148	1767	2728	1,544
	22	503,2	1980,8	57,5	946	0,0146	1753	2885	1,646
	23	462,9	1822,1	58,8	1073	0,0163	1687	2891	1,714

Beispiele 24 bis 27

Das Katalysatorrohr wurde mit 222 g Katalysator gemäß Beispiel 7 befüllt. Das Katalysatorrohr wurde auf 125°C und die beheizbare Umgehungsleitung auf 115°C aufgeheizt. Die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an Starter 1 wurden im Reaktor vorgelegt, unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C aufgeheizt und 30 min bei < 1 mbar Reaktorinnendruck entgast. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült, indem man einen Stickstoffdruck von jeweils 5 bar einstellte und danach wieder evakuierte. Dann wurde ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt. Die Pumpe der Umgehungsleitung wurde eingeschaltet und anschließend das Propylenoxid vor das Katalysatorrohr dosiert. Die Dosierdauer betrug 3 Stunden. Es wurden die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an Propylenoxid zudosiert.

Die erhaltenen Polyetherole wurden einmal filtriert. Die Hydroxylzahlen, die Gehalte an ungesättigten Bestandteilen und die Viskositäten sind in Tabelle 2 angegeben.

Mit Gelpermeaionschromatographie (GPC) wurden zahlenmittlere Molekulargewichte, gewichtsmittlere Molekulargewichte und Polydispersitäten bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mit kommerziellen Polypropylenglykol-Standards erfolgte. Die Zahlenwerte sind ebenfalls in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2: Daten zu den Beispielen 24 bis 27

Beispiel	Vorstufe [g]	PO [g]	OH-Zahl [mg KOH/g]	Viskosität [mPas 25°C]	Ungesättigte Bestandteile [meq/g]	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
24	505,9	1991,1	56,2	399	0,0116	1882	2119	1,126
25	502,3	1876,9	57,0	584	0,0142	1834	2449	1,335
26	503,8	1982,8	67,7	737	0,0160	1781	2684	1,507
27	503,7	1982,3	66,8	938	0,0180	1792	2810	1,568

Beispiele 28 bis 37

Das Katalysatorrohr wurde mit 220 g Katalysator gemäß Beispiel 8 befüllt. Das Katalysatorrohr wurde auf 125°C und die beheizbare Umgehungsleitung auf 115°C aufgeheizt. Die in Tabelle 3 angegebenen Mengen an Starter 1 wurden im Reaktor vorgelegt, unter Stickstoffatmosphäre auf 115°C aufgeheizt und 30 min bei < 1 mbar Reaktorinnendruck entgast. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült, indem man einen Stickstoffdruck von jeweils 5 bar einstellte und danach wieder evakuierte. Dann wurde ein Stickstoffdruck von 1 bar eingestellt. Die Pumpe der Umgehungsleitung

wurde eingeschaltet und anschließend das Propylenoxid vor das Katalysatorrohr dosiert. Es wurden die in Tabelle 3 angegebenen Mengen an Propylenoxid zudosiert.

- 5 Die erhaltenen Polyetherole wurden einmal filtriert. Die Hydroxylzahlen, die Gehalte an ungesättigten Bestandteilen und die Viskositäten sind in Tabelle 3 angegeben. Mit Gelpermeationschromatographie (GPC) wurden zahlenmittlere Molekulargewichte, gewichtsmittlere Molekulargewichte und Polydispersitäten bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mit kommerziellen Polypropylen glykol-Standards erfolgte. Die Zahlenwerte sind ebenfalls in Tabelle 3 zu finden.

- 15 Nach den Versuchen zu den Beispielen 30, 33 und 36 wurde der im Katalysatorrohr eingebaute Katalysator 1 h lang mit Ethanol bei 105°C im Katalysatorrohr gespült. Der so behandelte Katalysator wurde im Katalysatorrohr getrocknet und für die weiteren Polyolsynthesen eingesetzt. Durch diese Spülbehandlung konnte ein Teil der deaktivierenden Beläge entfernt und der Aktivitätsabfall des Katalysators verlangsamt werden.

Tabelle 3: Daten zu den Beispielen 28 bis 37

	Beispiel	Vorstufe [g]	PO [g]	OH-Zahl [mg KOH/g]	Viskosität [mPas 25°C]	Ungesättigte Bestandteile [meq/g]	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	D
25	28	505,2	2020,8	56,2	420	0,0088	1854	2141	1,155
	29	500,7	2002,8	56,2	511	0,0121	1833	2335	1,274
	30	503,5	2014,0	56,4	624	0,0168	1801	2481	1,378
30	31	502,1	2008,4	56,7	506	0,0152	1813	2339	1,290
	32	502,1	2008,4	56,4	623	0,0165	1798	2501	1,290
	33	502,3	2009,2	57,7	702	0,0161	1828	2762	1,510
	34	499,9	1999,6	57,6	579	0,0147	1792	2569	1,434
35	35	501,7	2006,8	56,9	774	0,0170	1781	2813	1,580
	36	501,6	2006,4	56,5	916	0,0170	1768	2957	1,672
	37	501,3	2005,2	56,9	923	0,0186	1785	2793	1,565

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanidkatalysatoren der allgemeinen Formel
5 $M^1_a[M^2(CN)_b(A)_c]_d \cdot fM^1_gX_n \cdot h(H_2O) \cdot eL$, wobei
- M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
10 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} ,
 Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,
- M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend
15 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} ,
 Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}
- bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,
- A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid,
20 Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
- X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid,
Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der
25 Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide,
- bedeuten,
- a , b , c , d , g und n so ausgewählt sind, daß die Elektro-
30 neutralität der Verbindung gewährleistet ist, und
- e die Koordinationszahl des Liganden,
- e und f gebrochene oder ganze Zahlen größer oder gleich 0
35
- h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 be-
deuten,
- dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanide auf
40 feste, inerte, ungeschäumte Träger aufgebracht oder in diese einbracht sind oder zu Formkörpern geformt sind.

2. Doppelmetallcyanidkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die festen, inerten, ungeschäumten Träger aus anorganischem oder organischem Material bestehen.
- 5 3. Doppelmetallcyanidkatalysatoren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanide auf feste, inerte metallische Träger aufgebracht sind.
- 10 4. Doppelmetallcyanidkatalysatoren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanide auf feste, inerte Oxide aufgebracht sind.
- 15 5. Doppelmetallcyanidkatalysatoren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanide auf feste, inerte Polymere aufgebracht sind.
6. Doppelmetallcyanidkatalysatoren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanide auf feste, inerte Carbide aufgebracht sind.
- 20 7. Doppelmetallcyanidkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelmetallcyanide auf der Innenwand von Reaktoren aufgebracht sind.
- 25 8. Doppelmetallcyanidkatalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Formkörper aus verformten Doppelmetallcyaniden vorliegen.
- 30 9. Verfahren zur Herstellung von Doppelmetallcyanidkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel $M^1_m (X)_n$ wobei
- 35 M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,
- 40 X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat bedeuten und
- m und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist,
- 45 mit einer Lösung einer Cyanometallat-Verbindung der allgemeinen Formel $H_a M^2 (CN)_b (A)_c$ zur Reaktion gebracht wird, wobei

- H ein Wasserstoffion, ein Alkali- oder ein Erdalkalimetallion,
- 5 M² ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺
- bedeuten und M¹ und M² gleich oder verschieden sind,
- 10 A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat bedeuten, wobei A und X gleich oder unterschiedlich sein können,
- 15 a, b, c so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist,
- wobei mindestens eine der beiden Lösungen mindestens einen wasserlöslichen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester,
- 20 Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide enthält oder dieser Ligand nach dem Vereinigen der beiden Lösungen zugesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Beisein eines festen, inerten, ungeschäumten Trägers erfolgt oder
- 25 die nach dem Vereinigen der Edukte entstehende Suspension auf einen festen, inerten, ungeschäumten Träger aufgebracht und das Lösungsmittel entfernt wird oder das Doppelmetallcyanid aus der Lösung abgetrennt, gegebenenfalls aufgearbeitet, erneut suspendiert und auf einen festen, inerten, ungeschäumten
- 30 Träger aufgebracht wird.
10. Verfahren zur Herstellung von Doppelmetallcyanidkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung eines Metallsalzes der allgemeinen Formel M¹_m (X)_n wobei
- 35 M¹ ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺,
- 40 X ein Anion ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat bedeuten und
- m und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der
- 45 Verbindung gewährleistet ist,

mit einer Lösung einer Cyanometallat-Verbindung der allgemeinen Formel $H_aM^2(CN)_b(A)_c$ zur Reaktion gebracht wird, wobei

5 H ein Wasserstoffion, ein Alkali- oder ein Erdalkalimetallion,

M² ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺

10 bedeuten und M¹ und M² gleich oder verschieden sind,

15 A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat bedeutet, wobei A und X gleich oder unterschiedlich sein können,

a, b, c so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist,

20 wobei mindestens eine der beiden Lösungen mindestens einen wasserlöslichen Liganden, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide enthält oder dieser
25 Ligand nach dem Vereinigen der beiden Lösungen zugesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Beisein eines festen, inerten, ungeschäumten Trägers erfolgt oder das Doppelmetallcyanid aus der Suspension abgetrennt, gegebenenfalls aufgearbeitet und danach, gegebenenfalls zusammen mit
30 inerten pulverförmigen Material zu Formkörpern verarbeitet wird.

11. Doppelmetallcyanidkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er als Festbett gestaltet ist.

35 12. Doppelmetallcyanidkatalysator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß er auf die Innenwand des Reaktors aufgebracht ist.

40 13. Verwendung von Doppelmetallcyanidkatalysatoren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden.

14. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Doppelmetallcyanidkatalysatoren nach Anspruch 1 eingesetzt werden.
- 5 15. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische ringöffnende Polymerisation von Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Doppelmetallcyanidkatalysatoren nach Anspruch 1 eingesetzt werden.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/01151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J27/26 C08G65/10 C08G65/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 283 148 A (ARCO CHEM CO) 21 September 1988 see claims 1-7 see page 2, line 15 - page 3, line 12 see example 1	1,2,4,9, 13,14
X	US 4 394 298 A (NOWACK GERHARD P ET AL) 19 July 1983 see column 1, line 57 - column 3, line 8 see examples I,III --- -/--	1,2,4, 8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 1999

Date of mailing of the international search report

25/06/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/01151

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9440 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 94-3222 XP002104683 & JP 06 248068 A (ASAHI GLASS CO LTD) , 6 September 1994 see abstract</p>	<p>1,2, 8-10,13, 14</p>
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9411 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 94-089387 XP002104684 & JP 06 041293 A (ASAHI GLASS CO LTD) , 15 February 1994 see abstract</p>	<p>1,2, 8-10,13, 14</p>
A	<p>EP 0 659 798 A (ARCO CHEM TECH) 28 June 1995 cited in the application see the whole document</p>	<p>1-15</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01151

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0283148 A	21-09-1988	DE 3855974 D	04-09-1997
		DE 3855974 T	04-12-1997
		ES 2104553 T	16-10-1997
		JP 2582603 B	19-02-1997
		JP 63277236 A	15-11-1988
		US 4843054 A	27-06-1989
US 4394298 A	19-07-1983	US 4401640 A	30-08-1983
		US 4503249 A	05-03-1985
EP 0659798 A	28-06-1995	US 5426081 A	20-06-1995
		US 5498583 A	12-03-1996
		AT 178920 T	15-04-1999
		AU 677878 B	08-05-1997
		AU 8174794 A	29-06-1995
		BR 9405222 A	08-08-1995
		CA 2138063 A	24-06-1995
		CN 1111255 A	08-11-1995
		DE 69417859 D	20-05-1999
		EP 0903364 A	24-03-1999
		HU 70860 A, B	28-11-1995
		JP 7278275 A	24-10-1996
		US 5525565 A	11-06-1996
		US 5523386 A	04-06-1996
		US 5527880 A	18-06-1996
		US 5596075 A	21-01-1997
		US 5652329 A	29-07-1997
		US 5641858 A	24-06-1997
		ZA 9410229 A	29-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01151

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01J27/26 C08G65/10 C08G65/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 283 148 A (ARCO CHEM CO) 21. September 1988 siehe Ansprüche 1-7 siehe Seite 2, Zeile 15 - Seite 3, Zeile 12 siehe Beispiel 1	1,2,4,9, 13,14
X	US 4 394 298 A (NOWACK GERHARD P ET AL) 19. Juli 1983 siehe Spalte 1, Zeile 57 - Spalte 3, Zeile 8 siehe Beispiele I,III --- -/--	1,2,4, 8-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juni 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zuurdeeg, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01151

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9440 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 94-3222 XP002104683 & JP 06 248068 A (ASAHI GLASS CO LTD) , 6. September 1994 siehe Zusammenfassung ---</p>	<p>1,2, 8-10,13, 14</p>
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9411 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 94-089387 XP002104684 & JP 06 041293 A (ASAHI GLASS CO LTD) , 15. Februar 1994 siehe Zusammenfassung ---</p>	<p>1,2, 8-10,13, 14</p>
A	<p>EP 0 659 798 A (ARCO CHEM TECH) 28. Juni 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----</p>	<p>1-15</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01151

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0283148 A	21-09-1988	DE 3855974 D	04-09-1997
		DE 3855974 T	04-12-1997
		ES 2104553 T	16-10-1997
		JP 2582603 B	19-02-1997
		JP 63277236 A	15-11-1988
		US 4843054 A	27-06-1989
US 4394298 A	19-07-1983	US 4401640 A	30-08-1983
		US 4503249 A	05-03-1985
EP 0659798 A	28-06-1995	US 5426081 A	20-06-1995
		US 5498583 A	12-03-1996
		AT 178920 T	15-04-1999
		AU 677878 B	08-05-1997
		AU 8174794 A	29-06-1995
		BR 9405222 A	08-08-1995
		CA 2138063 A	24-06-1995
		CN 1111255 A	08-11-1995
		DE 69417859 D	20-05-1999
		EP 0903364 A	24-03-1999
		HU 70860 A, B	28-11-1995
		JP 7278275 A	24-10-1996
		US 5525565 A	11-06-1996
		US 5523386 A	04-06-1996
		US 5527880 A	18-06-1996
		US 5596075 A	21-01-1997
		US 5652329 A	29-07-1997
		US 5641858 A	24-06-1997
		ZA 9410229 A	29-08-1995